



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 40 20 316 A 1

51 Int. Cl.⁵:
C 09 D 183/04
C 09 D 163/00

21 Aktenzeichen: P 40 20 316.6
22 Anmeldetag: 26. 6. 90
43 Offenlegungstag: 9. 1. 92

DE 40 20 316 A 1

71 Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

74 Vertreter:

Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000
München

72 Erfinder:

Arpac, Ertugrul, 8700 Würzburg, DE; Glaubitt,
Walther, 8707 Veitshöchheim, DE; Naß, Rüdiger,
8705 Zelligen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung eines flexiblen und abriebbeständigen Überzugs und Lack zur Verwendung in
diesem Verfahren

57 Es wird ein Lack auf der Basis von hydrolysierbaren
Silanen beschrieben, der nach der Härtung zu hoch abrieb-
beständigen und flexiblen Überzügen führt und dadurch
erhältlich ist, daß man eine oder mehrere hydrolysierbare
Siliciumverbindungen, die einen Epoxidring aufweisen, mit
Wasser in einem bestimmten Mengenbereich umsetzt. Die
Härtung erfolgt vorzugsweise thermisch nach Zugabe eines
tertiären Amins, insbesondere eines N-Alkylimidazols, als
Polymerisationsinitiator für die Epoxygruppen. Besonders
vorteilhafte Ergebnisse werden erhalten, wenn zusätzlich
zum tertiären Amin ein cyclisches Carbonsäureanhydrid
verwendet wird.

DE 40 20 316 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines flexiblen und abriebbeständigen Überzugs und einen Lack zur Verwendung in diesem Verfahren sowie die Herstellung eines derartigen Lacks.

Im Vergleich zu rein organischen Beschichtungssystemen zeigen siloxanhaltige Lackformulierungen, die durch Umsetzung von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen mit Wasser oder Wasser abspaltenden Mitteln hergestellt wurden, ein deutliches besseres Abriebverhalten und eine höhere Kratzfestigkeit. Sie sind jedoch in der Regel spröde und neigen zu Spannungsrissen, weshalb mit ihnen nur starre Formkörper kratzfest ausgerüstet werden können. Für flexible Substrate stehen bislang keine Lacke zur Verfügung, die die guten Abriebeigenschaften der siloxanhaltigen Lackformulierungen und eine hohe Flexibilität im getrockneten bzw. gehärteten Zustand in sich vereinigen.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, einen Lack auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen zur Verfügung zu stellen, der zu einem Überzug mit gutem abrasiven Verhalten und hoher Flexibilität führt, und somit nicht nur zum Beschichten starrer Körper, sondern auch zur Beschichtung beweglicher Substrate, wie beispielsweise Folien, geeignet ist.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Lacks auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine oder mehrere hydrolysierbare Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

20 SiR_4 (I)

in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus hydrolysierbaren (d. h. durch Wasser abspaltbaren) Gruppen, Hydroxygruppen und nichthydrolysierbaren (d. h. nicht durch Wasser abspaltbaren) Gruppen, wobei mindestens einige der anwesenden nichthydrolysierbaren Gruppen einen Epoxidring aufweisen und das Molverhältnis von anwesenden hydrolysierbaren Gruppen zu anwesenden Epoxygruppen 6 : 1 bis 0,5 : 1 beträgt; und/oder entsprechende, durch hydrolytische Kondensation gebildete Oligomere bei einer Temperatur von höchstens 50°C, vorzugsweise 0 bis 30°C und insbesondere Raumtemperatur, mit Wasser umsetzt, wobei ein Molverhältnis von Wasser zu anwesenden hydrolysierbaren Gruppen von 1 : 1 bis 0,4 : 1 gewählt wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch der nach dem obigen Verfahren herstellbare Lack und die Verwendung desselben zum Beschichten von Substraten.

Vorzugsweise werden die hydrolysierbaren Gruppen R in der obigen allgemeinen Formel (I) ausgewählt aus Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy, wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy, z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy, wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl).

Neben den oben genannten bevorzugten hydrolysierbaren Gruppen R können als weitere, ebenfalls geeignete Gruppen erwähnt werden Wasserstoff und Alkoxyreste mit 5 bis 20, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und Halogen- und Alkoxy-substituierte Alkoxygruppen (wie z. B. β -Methoxyethoxy).

Da die hydrolysierbaren Gruppen R im Endprodukt praktisch nicht mehr vorhanden sind, sondern durch Hydrolyse verloren gehen, wobei das Hydrolyseprodukt früher oder später auch in irgendeiner geeigneten Weise entfernt werden muß, sind solche hydrolysierbare Gruppen R besonders bevorzugt, die keine Substituenten tragen und zu Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z. B. niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, n-, i-, sek- und tert-Butanol, führen.

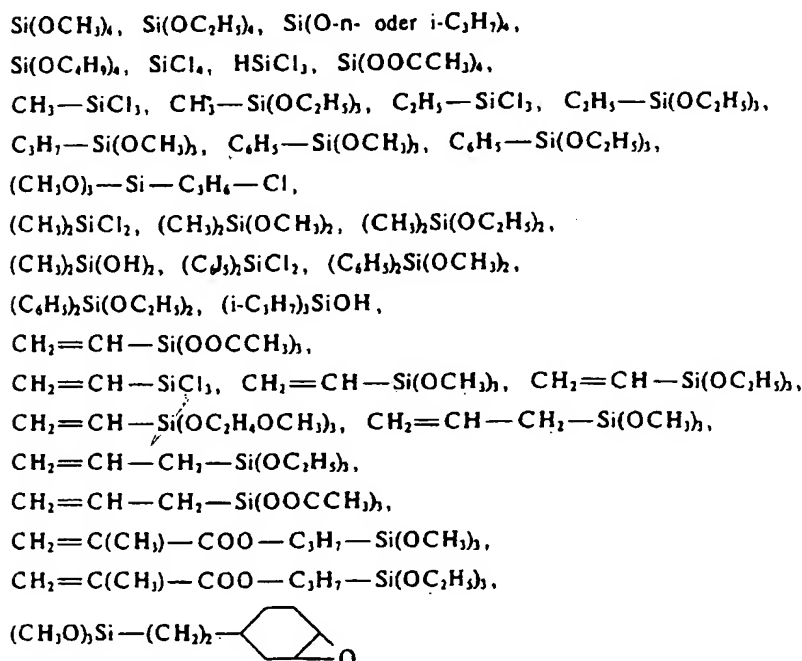
Da es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um hydrolysierbare Verbindungen handeln soll, versteht es sich von selbst, daß in diesen Verbindungen jeweils mindestens eine der Gruppen R eine hydrolysierbare Gruppe sein muß. Vorzugsweise werden jedoch Verbindungen eingesetzt, die mindestens zwei hydrolysierbare Gruppen R aufweisen, wobei Verbindungen mit drei oder vier hydrolysierbaren Gruppen R besonders bevorzugt werden. Da erfindungsgemäß in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) auch nicht-hydrolysierbare Gruppen R, die einen Epoxidring aufweisen, vorhanden sein müssen, befindet sich unter den erfindungsgemäß eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen stets mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), die höchstens drei hydrolysierbare Gruppen R aufweist.

Die nicht-hydrolysierbaren Gruppen R in der allgemeinen Formel (I) werden vorzugsweise ausgewählt aus Alkyl (insbesondere C₁₋₄-Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C₂₋₄-Alkenyl, wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (insbesondere C₂₋₄-Alkynyl, wie Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (insbesondere C₆₋₁₀-Aryl, wie z. B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere unter den Reaktionsbedingungen inerte Substituenten, wie z. B. Halogen und Alkoxy, aufweisen können. Die obigen Alkylreste schließen auch die entsprechenden cyclischen und Arylsubstituierten Reste, wie z. B. Cyclohexyl und Benzyl, ein, während die Alkenyl- und Alkynylgruppen ebenfalls cyclisch sein können und die genannten Arylgruppen auch Alkarylgruppen (wie Tolylyl und Xylyl) mit einschließen sollen. Besonders bevorzugte nicht-hydrolysierbare Gruppen R, unter denen sich erfindungsgemäß immer wenigstens ein Rest befinden muß, der einen Epoxidring aufweist, sind Alkylgruppen. Der Epoxyring liegt vorzugsweise in Form eines Glycidylsubstituenten an einer der oben genannten nicht-hydrolysierbaren Gruppen R vor. Besonders bevorzugt werden Glycidyl- (vorzugsweise C₁₋₄-)Alkylreste R. Die am meisten bevorzugte Verbindung mit Epoxygruppe der allgemeinen Formel (I) ist insbesondere wegen ihrer leichten Zugänglichkeit gamma-Glycidylloxypropyltrimethoxysilan.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten eingesetzt werden, d. h. Verbindungen, die durch teilweise Hydrolyse der Verbindungen der Formel (I), entweder allein oder im Gemisch mit anderen hydrolysierbaren Verbindungen, wie sie weiter unten näher beschrieben

werden, entstanden sind. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche Oligomere können geradkettige oder cyclische niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z. B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6, sein.

Konkrete Beispiele für (zum Großteil im Handel erhältliche) Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die erfindungsgemäß neben dem bereits oben genannten gamma-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan bevorzugt eingesetzt werden, sind Verbindungen der folgenden Formeln:

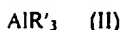


Diese Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren liegt das Verhältnis von in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) anwesenden hydrolysierbaren Gruppen zu den anwesenden Epoxygruppen vorzugsweise im Bereich von 4,5 bis 1,5 : 1, insbesondere 3,5 : 1 bis 2,5 : 1. Im einfachsten Fall kann somit nur eine einzige Verbindung eingesetzt werden, die über drei hydrolysierbare Gruppen R und eine nicht-hydrolysierbare Gruppe R mit Epoxidring verfügt, z. B. gamma-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan.

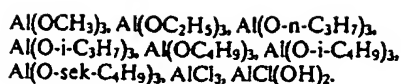
Ebenfalls bevorzugt wird es, wenn im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren das Molverhältnis von eingesetztem Wasser zu hydrolysierbaren Gruppen in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Bereich von 0,7 : 1 bis 0,45 : 1 liegt. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 0,6 : 1 bis 0,5 : 1. Je näher das Verhältnis von Wasser zu hydrolysierbaren Gruppen an 0,5 : 1 liegt, desto besser ist die Schweißwasserbeständigkeit des resultierenden (gehärteten) Überzugs.

Neben den Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel (I) können in untergeordnetem Maße auch hydrolysierbare Verbindungen mit von Silicium verschiedenen Zentralatomen eingesetzt werden. Falls sie überhaupt Verwendung finden, machen diese Verbindungen insgesamt aber vorzugsweise weniger als 20 Molprozent, insbesondere weniger als 10 Molprozent aller eingesetzten Ausgangsverbindungen aus. Bevorzugte Beispiele für von Silicium verschiedene Zentralatome sind Aluminium, Titan, Zirkon, Vanadium, Zinn, Blei und Bor. Als Verbindungen mit derartigen Zentralatomen kommen insbesondere solche in Frage, die über Gruppen R, wie sie oben für die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) definiert wurden, verfügen. Es muß jedoch darauf geachtet werden, daß durch die Mitverwendung derartiger von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verschiedener Verbindungen die gewünschten Eigenschaften, insbesondere Abriebbeständigkeit und Flexibilität, der resultierenden Überzüge nicht merklich beeinträchtigt werden. Als gegebenenfalls vorhandene (vorzugsweise im Mengen bis zu 10 Molprozent) Aluminiumverbindungen können diejenigen der allgemeinen Formel (II)



genannt werden, in der die Reste R', die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Halogen, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl und Hydroxy. Hinsichtlich der näheren (bevorzugten) Definition dieser Reste kann auf die Ausführungen im Zusammenhang mit den erfindungsgemäß geeigneten hydrolysierbaren Siliciumverbindungen verwiesen werden. Die soeben genannten Gruppen können auch ganz oder teilweise durch Chelatliganden (z. B. Acetylaceton oder Acetessigsäureester) ersetzt sein.

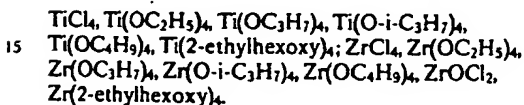
Konkrete Beispiele für verwendbare Aluminiumverbindungen sind die folgenden:



- 5 Geeignete hydrolysierbare Titan- und Zirkoniumverbindungen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können (vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Molprozent), sind solche der allgemeinen Formel (III)

MR" (III)

- 10 in der M Ti oder Zr bedeutet und R" wie R definiert ist. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Verbindungen der Formel (III) um solche, die über vier hydrolysierbare Gruppen R" verfügen.
Konkrete Beispiele für einsetzbare Zirkonium- und Titanverbindungen sind die folgenden:



- 20 Wie ersichtlich, können im Falle der Titan- und Zirkoniumverbindungen einige der an das Zentralatom gebundenen Reste durch Chelatliganden ersetzt sein. Als Beispiele für derartige Chelatverbindungen können die bereits oben für Al angegebenen, Acrylsäure, Methacrylsäure und dergleichen, genannt werden.

Erwähnt werden sollte in diesem Zusammenhang auch, daß (hydrolysierbare) Verbindungen des Titans und Zirkons, insbesondere die Alkoholate, auch die Epoxidringöffnung- und -polymerisation katalysieren können.

- 25 Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die erfindungsgemäß in untergeordnetem Maße (vorzugsweise unter 5 Molprozent) eingesetzt werden können, sind z. B. Bortrihalogenide und Borsäureester (wie z. B. BCl_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{BO}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), Zinntetrahalogenide und Zinntetraalkoxide (wie z. B. SnCl_4 und $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$) und Vanadylverbindungen, wie z. B. VOCl_3 und $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$.

- Wie für die Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel (I) gilt auch für die übrigen erfindungsgemäß einsetzbaren hydrolysierbaren Verbindungen, daß die hydrolysierbaren Reste vorzugsweise zu Hydrolyseprodukten führen, die ein geringes Molekulargewicht aufweisen. Bevorzugte Reste sind deshalb C_1 -4-Alkoxy (z. B. Methoxy, Ethoxy und Propoxy) sowie Halogen (insbesondere Cl).

- 30 Bei Anwesenheit von Aluminium-, Titan- und/oder Zirkoniumverbindungen in der zu hydrolysierenden Mischung gelten die obigen Ausführungen hinsichtlich der Verhältnisse der einzelnen Gruppen und Verbindungen zueinander entsprechend. Betont werden muß in diesem Zusammenhang noch, daß die oben angegebenen Bereiche sich auf eingesetzte Monomere, d. h. noch nicht vorkondensierte Verbindungen, beziehen. Wie bereits oben erwähnt, können derartige Vorkondensate erfindungsgemäß aber Verwendung finden, wobei diese Vorkondensate durch Einsatz einer einzigen Verbindung oder durch Einsatz mehrerer Verbindungen, die gegebenenfalls auch unterschiedliche Zentralatome aufweisen können, gebildet werden können.

- Die Herstellung des erfindungsgemäßen Lacks kann in auf diesem Gebiet üblicher Art und Weise erfolgen. 40 Werden (praktisch) ausschließlich (bei der Hydrolyse relativ reaktionsträge) Siliciumverbindungen eingesetzt, kann die Hydrolyse in den meisten Fällen dadurch erfolgen, daß man der oder den zu hydrolysierenden Siliciumverbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen (siehe unten) die erfindungsgemäß erforderliche Menge Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines unten näher definierten Katalysators) und 45 die resultierende Mischung daraufhin einige Zeit (z. B. eine bis mehrere Stunden) rührt. Bei Anwesenheit der reaktiveren Verbindungen von Al, Ti und Zr empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse bei einer Temperatur nicht über 50°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 30°C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Vorzugsweise wird kein Lösungsmittel eingesetzt, insbesondere dann, wenn es sich bei den 50 hydrolysierbaren Gruppen R, R' und R" um solche handelt, die bei der Hydrolyse zur Bildung von (niederen) Alkoholen, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol führen. Andernfalls (z. B. bei Verwendung von Halogensilanen) sind geeignete Lösungsmittel z. B. die soeben genannten Alkohole, sowie Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether wie Diethylether und Dibutylether, THF, Ester wie Essigsäureethylester, und insbesondere Butoxyethanol.

- 55 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der erfindungsgemäße Lack in Anwesenheit eines sauren oder basischen Katalysators, der unter den soeben beschriebenen Reaktionsbedingungen praktisch keine Epoxidringöffnung bewirkt, hergestellt. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Katalysatoren sind Protonen abspaltende Verbindungen, z. B. Halogenwasserstoffsäuren (insbesondere HCl und H_2CO_3 bzw. CO_2), organische Carbonsäuren (z. B. Ameisensäure und Essigsäure) und anorganische Basen und 60 tertiäre Amine, wie Ammoniak, Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide (z. B. Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid) und Triethylamin. Aus weiter unten näher erläuterten Gründen wird dann, wenn der Lack sofort eingesetzt werden soll, ein tertiäres Amin, insbesondere ein solches, das bei Temperaturen über 60°C eine Polymerisation der Epoxidgruppen initiieren kann, als Hydrolysekatalysator bevorzugt. Als geeignete Beispiele hierfür können genannt werden Benzyldimethylamin und insbesondere N- (vorzugsweise C_1 -4-)Alkylimidazole (z. B. N-Methylimidazol und N-Butylimidazol). 65

In Anwesenheit eines sauren Hydrolysekatalysators verläuft die Umsetzung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit Wasser unter den oben angegeben Bedingungen im Gegensatz zur Hydrolyse mit basischem Katalysator stets unvollständig (selbst im stark Säuren werden in der Regel nur 50% aller hydrolysierbaren

Gruppen tatsächlich hydrolysiert), so daß ein derartiger Lack bei Raumtemperatur Monate lang ohne merkliche Viskositätszunahme aufbewahrt werden kann. Im Alkalischen verläuft die Hydrolyse dagegen zumindest nahezu vollständig (insbesondere wenn pro hydrolysierbarer Gruppe R wesentlich mehr als 0,5 Mol Wasser eingesetzt werden) und der pH-Wert beeinflusst nur die Zeit, die für die vollständige Hydrolyse benötigt wird.

Der wie oben hergestellte Lack kann dann entweder als solcher oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels bzw. des während der Reaktion gebildeten Lösungsmittels (z. B. der durch Hydrolyse der Alkoxide entstandenen Alkohole) oder aber nach Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels zwecks Viskositätsniedrigung auf ein geeignetes Substrat aufgebracht werden.

Insbesondere wenn die Herstellung des Lacks ohne Lösungsmittel und unter Wasserzugabe im unteren Teil des erfindungsgemäßen Bereichs erfolgte, kann es erforderlich sein, den Lack vor dem Auftragen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel zu verdünnen. Für diesen Zweck besonders geeignet sind Toluol, Essigester, THF, Glycolsäurebutylester, Butoxyethanol, Ethylenglykolmono- und diethylether und Mischungen derselben. Beachtet werden sollte dabei, daß die Verwendung von Lösungsmittel in der Regel die Schweißwasserbeständigkeit (und unter Umständen auch die Abriebbeständigkeit) des resultierenden Überzugs herabsetzt. Wird der Lack trotzdem mit einem Lösungsmittel verdünnt, so liegt das Mengenverhältnis von Lack zu Lösungsmittel vorzugsweise im Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 2.

Ist eine Aushärtung des Lacks durch Bestrahlung beabsichtigt, so muß dem Lack vor der Auftragung noch ein Photoinitiator zugesetzt werden. Vorzugsweise wird ein Initiator auch zugesetzt, wenn die Aushärtung auf thermischem Weg erfolgen soll. Besonders bevorzugte Katalysatoren für die thermische Aushärtung werden weiter unten näher beschrieben.

Als Photopolymerisationsinitiatoren können z. B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind die von der Firma Ciba-Geigy erhältlichen Photoinitiatoren vom Irgacure-Typ und die unter der Handelsbezeichnung Darocur vertriebenen Produkte der Firma Merck. Besonders bevorzugte UV-Initiatoren sind diejenigen, die eine kationische Polymerisation der Epoxygruppen initiieren können. Als thermische Initiatoren kommen unter anderem organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.

Die obigen Initiatoren werden dem Lack in üblichen Mengen zugegeben. So kann beispielsweise einem Lack, der 30 bis 50 Gewichtsprozent Feststoff enthält, Initiator in einer Menge von z. B. 0,5 bis 2 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge) zugesetzt werden.

Der gegebenenfalls (und vorzugsweise mit einem Initiator versehene) Lack wird dann auf ein geeignetes Substrat aufgebracht. Für diese Beschichtung können übliche Beschichtungsverfahren Verwendung finden, z. B. Tauchen, Fluten, Ziehen, Gießen, Schleudern, Spritzen oder Aufstreichen. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß das Tauchen und das Ziehen.

Vor der Härtung wird der aufgetragene Lack vorzugsweise (bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur) getrocknet. Bevorzugte Schichtdicken (im gehärteten Zustand) liegen bei 5 bis 20, insbesondere 10 bis 15 µm. Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht darauf beschränkt, nur eine einzige Lackschicht auf dem Substrat aufzubringen, sondern es besteht auch die Möglichkeit, nach dem Auftragen und gegebenenfalls Aushärten einer Schicht weitere Schichten aufzutragen und damit zu Multi-Layer-Strukturen zu gelangen.

Nach der gegebenenfalls vorgenommenen Trocknung kann der auf das Substrat aufgetragene Lack abhängig von der Art bzw. Anwesenheit eines Initiators thermisch oder durch Bestrahlen (z. B. mit einem UV-Strahler, einem Laser usw.) in an sich bekannter Weise gehärtet werden.

Im Falle der thermischen Härtung liegen die Härtungstemperaturen vorzugsweise bei mindestens 70°C, insbesondere mindestens 90°C. Besonders bevorzugte Bereiche sind 95 bis 150°C bzw. 110 bis 140°C. Die Härtungstemperatur im Einzelfall hängt insbesondere von der thermischen Stabilität des zu beschichtenden Substrats ab. Ebenso kann die erforderliche Härtungszeit in Abhängigkeit von den konkreten Härtungsbedingungen in weitem Rahmen variieren, z. B. von unter einer Minute bis zu mehreren Stunden.

Als zu beschichtende Substrate werden erfindungsgemäß Kunststoffe und Metalle besonders bevorzugt, wenngleich sich auch andere Substrate, z. B. aus Glas oder Papier, mit dem erfindungsgemäßen Lack in zufriedenstellender Weise beschichten lassen.

Konkrete Beispiele für die obigen Kunststoffe sind Polyolefine (z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol), gesättigte, ungesättigte, aromatische und aliphatische Polyester (wie z. B. Polymethylmethacrylat und Polyethylenterephthalat), Polyether, Polycarbonate, Polyamide, Polyimide, Polyurethane, kautschukartige Polymere, etc. Bevorzugte Kunststoffe sind Polycarbonate, Poly(meth)acrylate, kautschukähnliche (Co-)Polymere (wie z. B. ABS-Polymere) und Polyethylenterephthalat.

Bevorzugte Metallsubstrate sind solche aus Aluminium oder Kupfer. Aufgrund der hohen Flexibilität der aus dem erfindungsgemäßen Lack hergestellten Überzüge bietet die Beschichtung von Substraten, die in biegsamer Form, z. B. als Filme oder Folien, vorliegen, besonders viele Vorteile.

Um eine ausgezeichnete Haftung des Überzugs auf dem Substrat zu gewährleisten, empfiehlt es sich in der Regel, das Substrat vor der Beschichtung einer Oberflächenbehandlung, z. B. durch Auslaugen, Grundieren mit einem Primer, Coronabehandlung usw., zu unterziehen. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß im Falle von Kunststoffsubstraten eine derartige Oberflächenbehandlung auch weggelassen werden kann und trotzdem eine sehr gute Haftung zwischen Substrat und Überzug erzielt wird.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird bei der oben beschriebenen Herstellung des erfindungsgemäßen Lacks vor, während oder nach der Umsetzung der hydrolysierbaren (Silicium-)verbindung(en) mit Wasser mindestens eine Verbindung zugegeben, die die Hydrolyse zumindest nicht merklich beeinträchtigt (d. h. negativ beeinflusst), sondern sie gegebenenfalls sogar katalysiert und bei

Temperaturen oberhalb von 60°C eine (anionische) Polymerisation der anwesenden Epoxygruppen initiieren kann. Als für diesen Zweck besonders geeignet haben sich tertiäre Amine, insbesondere Dimethylbenzylamin und N-Alkylimidazole, erwiesen. Wie bereits oben erwähnt, können diese Verbindungen auch die Hydrolyse der Siliciumverbindungen der Formel (I) katalysieren, so daß bei Zugabe dieser Verbindungen vor oder während der Umsetzung mit Wasser eine separate Zugabe eines anderen Hydrolysekatalysators entfallen kann. Wird ein tertiäres Amin der obigen Art auch als Ring-Öffnungs- und Polymerisationsinitiator verwendet, so liegt das Molverhältnis von anwesenden (eingesetzten) Epoxygruppen zu tertiärem Amin im erfindungsgemäßen Lack vorzugsweise im Bereich von 1 : 0,01 bis 1 : 0,3. Ein besonders bevorzugter Bereich ist 1 : 0,05 bis 1 : 0,2, wobei die besten Ergebnisse mit einem Verhältnis von 1 : 0,1 bis 1 : 0,15 erzielt werden.

Die Verwendung von tertiären Aminen, insbesondere N-Alkylimidazolen, als Polymerisationsinitiatoren für die Epoxygruppen führt zu einem gehärteten Überzug mit besonders zufriedenstellenden Eigenschaften hinsichtlich Abriebfestigkeit und Flexibilität, aber auch hinsichtlich Optik, Haftung auf dem Substrat und Schweißwasserstabilität. Eine weitere Verbesserung dieser Eigenschaften kann dadurch erzielt werden, daß man zusätzlich zu dem tertiären Amin mindestens noch ein cyclisches Carbonsäureanhydrid, das unter den Reaktionsbedingungen die Hydrolyse nicht merklich beeinträchtigt und bei Temperaturen über 60°C eine Epoxidringöffnung bewirken kann, verwendet, wobei das Molverhältnis von anwesenden (eingesetzten) Epoxygruppen zu Säureanhydrid vorzugsweise im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1, insbesondere 8 : 1 bis 3 : 1, eingestellt wird.

Als konkrete Beispiele für geeignete cyclische Carbonsäureanhydride können genannt werden Hexahydrophthalsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Methylnadicanhydrid, HET-Säureanhydrid, Methyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid. Gegebenenfalls können diese Säureanhydride auch Substituenten tragen, wie z. B. im Fall von Dodecyl-Bernsteinsäureanhydrid. Besonders herausragende Ergebnisse werden mit Säureanhydriden erzielt, die siliciumhaltige Substituenten, insbesondere Substituenten der allgemeinen Formel R_3Si -Alkyl, tragen, wie z. B. (3-Triethoxysilylpropyl)-Bernsteinsäureanhydrid.

Die Verwendung eines cyclischen Säureanhydrids in Kombination mit einem tertiären Amin führt z. B. zu einem farblosen Überzug, der hinsichtlich Ritzhärte, UV-Stabilität, Schweißwasserbeständigkeit und Haftung auf dem Substrat weiter verbessert ist.

Mit der vorliegenden Erfindung wird insbesondere ein vergleichsweise einfaches Verfahren zur Herstellung flexibler und zugleich abriebfester Beschichtungen auf Formkörpern zur Verfügung gestellt. Besonders überraschend ist, daß die Hydrolyse in einfachster Form erfolgen kann. Die erfindungsgemäß hergestellten Überzüge sind von hervorragender Optik, haft- und abriebfest, Schweißwasserstabil und zeigen keine Spannungsrisse. Sie sind in ihrer Flexibilität herkömmlichen Überzügen auf Polysiloxanbasis stark überlegen. Es können beispielsweise dünne Folien mit einer Schicht versehen werden, wie sie in dieser Qualität bislang nur starren Substraten vorbehalten war.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern, ohne aber ihren Umfang zu beschränken.

Beispiel 1

236 g (1 Mol) gamma-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan wurden mit 27,0 g (1,5 Mol) Wasser (pH 5,5) und 8,21 g (0,1 Mol) N-Methylimidazol 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der Lack durch Ziehen auf eine Polyethylenterephthalat-Folie aufgetragen, 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und 90 Minuten bei 130°C gehärtet. Die strukturfreie, farblose, klare und Schweißwasser-stabile Schicht war hochflexibel und wies nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser einen Streulichtverlust von 1% auf. Der Biegeradius der 13 µm dünnen Schicht betrug 1 mm.

Beispiel 2

Eine Polycarbonatplatte wurde durch Tauchen mit dem gemäß Beispiel 1 hergestellten Lack beschichtet, 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bei 130°C 90 Minuten gehärtet. Der resultierende Schweißwasser-stabile Überzug zeigte nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser einen Streulichtverlust von 1%. Der Gitterschnitt vor und nach dem Tesafilmtest erreichte den Wert 0.

Beispiel 3

236 g (1 Mol) gamma-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan wurden mit 27,0 g (1,5 Mol) Wasser vom pH 5,5 und 410 g (0,05 Mol) N-Methylimidazol 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 152 g (0,5 Mol) (3-Triethoxysilylpropyl)-Bernsteinsäureanhydrid und einer Rührzeit von 45 Minuten bei Raumtemperatur wurde der Lack mit Butoxyethanol im Mengenverhältnis 1 : 0,5 verdünnt. Der Lack wurde durch Ziehen auf eine Polyethylenterephthalat-Folie aufgetragen, 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und 45 Minuten bei 130°C gehärtet. Der strukturfreie, farblose und klare Überzug war von hervorragender Optik. Er erwies sich als hochflexibel und ergab nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser einen Streulichtverlust von 1%. Der Biegeradius des 10 µm dicken Überzugs betrug 1 mm.

Beispiel 4

Eine Polycarbonatplatte wurde durch Tauchen mit dem Lack aus Beispiel 3 beschichtet. Daraufhin wurde der Lack 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und 45 Minuten bei 130°C gehärtet. Es resultierte ein

strukturfreier, farbloser und klarer Überzug von hervorragender Optik. Der Überzug war Schwitzwasser-stabil und zeigte nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser einen Streulichtverlust von 1%. Der Gitterschnitt vor und nach dem Tesafilmtest betrug 0.

Beispiel 5

Brillenglas aus CR39 wurde mit der Lackzusammensetzung aus Beispiel 3 mit Hilfe der Beschichtungstechnik und der Härtingsbedingungen von Beispiel 4 abriebfest ausgerüstet. Die strukturfreie, farblose und klare Beschichtung war von hervorragender Optik und Schwitzwasser-beständig. Der Streulichtverlust nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser war sehr gering (1%). Die Haftung zwischen Überzug und Substrat war ebenfalls sehr gut.

Beispiel 6

Ein Aluminiumblech wurde durch Tauchen mit der Lackzusammensetzung aus Beispiel 3 beschichtet. Daraufhin wurde der Lack 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und 45 Minuten bei 150°C gehärtet. Der resultierende Überzug erwies sich als haftfest und Schwitzwasser-stabil. Er platzte beim Verformen des Bleches nicht ab.

Beispiel 7

Bleiglas wurde durch Tauchen mit der Lackzusammensetzung aus Beispiel 3 und unter den Härtingsbedingungen, die in Beispiel 6 beschrieben wurden, beschichtet. Nach der Härtung wurde ein gut haftender, Schwitzwasser-stabiler Überzug von sehr guter Optik erhalten.

Beispiel 8

47,3 g (0,2 Mol) gamma-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan wurden mit 32,9 g (0,2 Mol) Propyltrimethoxysilan, 32,8 g (0,04 Mol) N-Methylimidazol und 10,8 g (0,6 Mol) Wasser (pH 5,5) 16 Stunden gerührt. Der resultierende Lack wurde mit Butoxyethanol im Mengenverhältnis 1 : 0,5 verdünnt und durch Tauchen auf eine Polymethylmethacrylat-Platte aufgebracht. Der Lack wurde 90 Minuten bei 85°C und anschließend 10 Minuten bei 130°C gehärtet. Der strukturfreie, farblose und klare Überzug war Schwitzwasser-stabil und zeigte nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser einen Streulichtverlust von 2,2%. Der Gitterschnitt vor und nach dem Tesafilmtest betrug 0.

Beispiel 9

47,3 g (0,2 Mol) gamma-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan wurden mit 5,40 g (0,3 Mol) Wasser (pH 5,5) 16 Stunden gerührt. Das erhaltene, lagerstabile Vorhydrolysat wurde mit 0,82 g (0,01 Mol) N-Methylimidazol versetzt. Nach zweistündigem Rühren wurden 10,7 g Methyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid (Isomerenmischung) zugegeben, worauf 30 Minuten gerührt wurde. Platten aus Polystyrol wurden durch Tauchen mit dem resultierenden Lack beschichtet, der danach bei 70°C gehärtet wurde. Es wurde ein gut haftender, farbloser Überzug erhalten, der abriebbeständig (Streulichtverlust 1%) und Schwitzwasser-stabil war.

Beispiel 10

236 g (1 Mol) gamma-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan wurden mit 27,0 g (1,5 Mol) Wasser (pH 5,5) 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene lagerstabile Teilhydrolysat wurde unter Eiskühlung und intensivem Rühren mit einer Mischung aus 32,8 g (0,1 Mol) Zirkontetrapropylat und 8,61 g (0,1 Mol) Methacrylsäure versetzt. Nach 30 Minuten tropfte man zur klaren, leicht gelblichen Lösung 5,4 g (0,3 Mol) Wasser und rührte weitere 60 Minuten bei Raumtemperatur. Daraufhin wurde 1% 1-Hydroxy-cyclohexylphenylketon, bezogen auf die Gesamtmenge, zugesetzt.

Dieser Lack wurde durch Tauchen auf eine mit ausreichend hoher Wechselspannung (Corona) vorbehandelte Poly(diethylenglycol-bis-allylcarbonat)-Platte aufgetragen, 20 Sekunden mit einem UV-Strahler (2000 W) vernetzt und 30 Minuten bei 130°C im Umlufttrockenschrank endgehärtet. Es resultierte ein schwitzwasserstabiler (15 Tage Schwitzwassertest bei 40°C), abriebbeständiger (Streulichtverlust nach 100 Zyklen Taber Abraser 0,5%) und sehr gut haftender Überzug (Gitterschnitt vor und nach Tesafilmtest 0).

Beispiel 11

Je 1 Mol gamma-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan wurde mit 1,5, 2,0, 2,5 bzw. 3,0 Mol Wasser (pH 5,5) versetzt und 16 Stunden gerührt. Nach Zusatz von 0,1 Mol N-Methylimidazol und weiterem dreistündigen Rühren waren die zähflüssigen, klaren und farblosen Lacke gebrauchsfertig und konnten durch Tauchen oder Ziehen auf Substrate aufgetragen werden.

Polycarbonat-Scheiben (10 x 10 x 0,15 cm) wurden mit wäßriger Seifenlauge entfettet, 10 Minuten bei 130°C getrocknet, mit Druckluft staubfrei geblasen und durch Tauchen jeweils einmal mit den wie oben erhaltenen Lacken beschichtet. In einer zweiten Versuchsreihe wurden die in gleicher Weise vorbehandelten Substrate einer Oberflächenaktivierung durch Anlegen einer ausreichend hohen Wechselspannung (Corona-Verfahren) unterzogen.

Die mit einer dünnen, farblosen und klaren Schicht überzogenen Substrate wiesen geringe Oberflächenstrukturen auf, die nach zehnmütigem Vortrocknen bei Raumtemperatur allmählich verschwanden. Die Aushärtung erfolgte 3 Stunden lang bei 130°C in einem Umlufttrockenschrank. Vergleiche zwischen Corona-behandelten und unbehandelten Proben zeigten eine leicht verbesserte Haftung und Schweißwasserstabilität, wenn die Oberfläche vor der Beschichtung aktiviert worden war. Der Streulichtverlust nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser lag bei allen gehärteten Lacken um 1% und der Gitterschnitt zwischen 0 und 1. Die Schichtdicken betrugen durchschnittlich 10 µm.

Wenn der Lack erst einen Tag nach seiner Herstellung aufgetragen und gehärtet wurde, wurde eine verminderte Schweißwasserstabilität des resultierenden Überzugs beobachtet.

Beispiel 12

Staubfrei geblasene Polyethylenterephthalat-Folien wurden durch Filmziehen (15 µm) mit den in Beispiel 11 beschriebenen Lacken beschichtet, die 10 Minuten vorgetrocknet und dann 3 Stunden bei 130°C gehärtet wurden. Die strukturfreien, farblosen und klaren Überzüge waren hochflexibel und wiesen nach 100 Zyklen auf dem Taber Abraser einen Streulichtverlust von nur 0,8% auf. Die Haftung aller Lacke war sehr gut (Gitterschnitt 0). Die Schichtdicke nahm mit Zunahme des Wassergehalts von 17 µm auf 13 µm ab. Mit wachsendem Wasseranteil im Lack kam es nach 15 Tagen Schweißwassertest zur Ausbildung feiner Haarrisse. Für die Polyethylenterephthalat-Folienbeschichtung war daher der praktisch wasserfreie Lack (1,5 Mol H₂O) am besten geeignet.

Beispiel 13

Eine Aluminiumfolie wurde mit einem toluolhaltigen, wasserfreien Lack, der unter Verwendung von 1 Mol gamma-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 1,5 Mol Wasser und 0,1 Mol N-Methylimidazol hergestellt wurde, beschichtet. Nach der Härtung zeigte der Überzug eine ausgezeichnete Haftung und eine hohe mechanische Beanspruchbarkeit und platzte z. B. selbst beim Zerknüllen der Folie nicht ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Lacks auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere hydrolysierbare Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus hydrolysierbaren Gruppen, Hydroxygruppen und nicht-hydrolysierbaren Gruppen, wobei mindestens einige der anwesenden nicht-hydrolysierbaren Gruppen einen Epoxidring aufweisen und das Molverhältnis von anwesenden hydrolysierbaren Gruppen zu anwesenden Epoxygruppen 6 : 1 bis 0,5 : 1 beträgt;

und/oder entsprechende durch hydrolytische Kondensation gebildete Oligomere bei einer Temperatur von höchstens 50°C mit Wasser umgesetzt, wobei ein Molverhältnis von Wasser zu anwesenden hydrolysierbaren Gruppen von 1 : 1 bis 0,4 : 1 gewählt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierbaren Gruppen ausgewählt werden aus Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy und Alkylcarbonyl, insbesondere Alkoxy.

3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-hydrolysierbaren Gruppen ausgewählt werden aus Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl- und Arylresten, wobei einige dieser Reste zusätzlich einen Epoxidring aufweisen, vorzugsweise in Form eines Glycidyl(oxy)-Substituenten.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ein Glycidyloxyalkyltrialkoxysilan, vorzugsweise gamma-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, umfassen.

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von hydrolysierbaren Gruppen zu Epoxygruppen 4,5 : 1 bis 1,5 : 1, insbesondere 3,5 : 1 bis 2,5 : 1, beträgt.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Wasser zu hydrolysierbaren Gruppen 0,7 : 1 bis 0,45 : 1, insbesondere 0,6 : 1 bis 0,5 : 1, beträgt.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit Wasser in Anwesenheit eines sauren oder basischen Katalysators, der unter den Reaktionsbedingungen praktisch keine Epoxidringöffnung bewirkt, durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt wird aus Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere HCl, organischen Carbonsäuren, insbesondere Ameisensäure und Essigsäure, anorganischen Basen und tertiären Aminen, insbesondere N-Alkylimidazolen.

9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder nach der Umsetzung mit Wasser mindestens eine Verbindung zugibt, die die Hydrolyse zumindest nicht merklich beeinträchtigt und bei Temperaturen oberhalb von 60°C oder unter Strahlungseinwirkung eine Polymerisation der anwesenden Epoxygruppen initiieren kann.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ausgewählt wird aus tertiären Aminen, vorzugsweise Benzyl dimethylamin und N-Alkylimidazolen, insbesondere N-Methylimidazol.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Amin in solchen Mengen eingesetzt wird, daß das Molverhältnis von eingesetzten Epoxygruppen zu tertiärem Amin 1 : 0,01 bis 1 : 0,3,

vorzugsweise 1 : 0,05 bis 1 : 0,2 und insbesondere 1 : 0,1 bis 1 : 0,15, beträgt.

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder nach der Umsetzung mit Wasser zusätzlich mindestens ein cyclisches Carbonsäureanhydrid, das unter den Reaktionsbedingungen die Hydrolyse nicht merklich beeinträchtigt und bei Temperaturen über 60°C eine Epoxidringöffnung bewirken kann, zusetzt, wobei das Molverhältnis von eingesetzten Epoxygruppen zu Säureanhydrid vorzugsweise im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1, insbesondere 8 : 1 bis 3 : 1, eingestellt wird.

13. Lack, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeines der Ansprüche 1 bis 12.

14. Verfahren zum Beschichten von Substraten mit einem flexiblen und abriebbeständigen Überzug, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Substrat einen Lack gemäß Anspruch 13 aufbringt und anschließend, gegebenenfalls nach Zugabe eines geeigneten Katalysators, eine thermische oder Strahlungshärtung durchführt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack vor dem Auftragen mit einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus Toluol, Essigester, Tetrahydrofuran, Glykolsäurebutylester, Butoxyethanol, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykoldiethylether und Mischungen derselben, auf eine geeignete Viskosität eingestellt wird.

16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack vor der Härtung vorzugsweise bei Raumtemperatur getrocknet wird.

17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung thermisch bei Temperaturen von mindestens 70°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 95 bis 150°C und insbesondere 110 bis 140°C, erfolgt.

18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ausgewählt wird aus Kunststoffen, insbesondere Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, kautschukähnlichen Polymeren und Polyethylenterephthalat, und Metallen, insbesondere Aluminium und Kupfer.

— Leerseite —

THIS PAGE BLANK (USPTO)